

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/084499 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation: **A61K 7/50**

**KÜTHER, Jörg** [DE/DE]; Heinrich-Boschen-Str. 21,  
25421 Pinneberg (DE). **RUPPERT, Stephan** [DE/DE];  
Lindenallee 63, 20269 Hamburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03443

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. April 2003 (02.04.2003)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BEIERSDORF AG** usw.;  
Patentabteilung, Unnastrasse 48, 20245 Hamburg (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
102 16 504.1 11. April 2002 (11.04.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US*): **BEIERSDORF AG** [DE/DE]; Unnastrasse 48, 20245  
Hamburg (DE).

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **DÖRSCHNER, Al-  
brecht** [DE/DE]; Bornstrasse 32, 20146 Hamburg (DE).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.*



**WO 03/084499 A2**

(54) Title: GEL CLEANING PREPARATIONS COMPRISING PRE-GELATINISED, CROSS-LINKED STARCH DERIVATIVES  
AND POLYACRYLATES

(54) Bezeichnung: GELFÖRMIGE REINIGUNGSZUBEREITUNGEN, VORGELATINISIERTE, QUERVERNETZTE  
STÄRKEDERIVATE UND POLYACRYLATE ENTHALTEND

(57) Abstract: Gel cosmetic and dermatological cleaning preparations, comprising (a) pre-gelatinised, cross-linked starch deriva-  
tives and (b) one or several gelling agents from the polyacrylates group.

(57) Zusammenfassung: Gelförmige kosmetische und dermatologische Reinigungszubereitungen, enthaltend (a) ein oder mehrere  
vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate (b) einen oder mehrere Gelbildner aus der Gruppe der Polyacrylate.

BEST AVAILABLE COPY

Beiersdorf Aktiengesellschaft  
Hamburg

## Beschreibung

GELFÖRMIGE REINIGUNGSZUBEREITUNGEN VORGELATINISIERT, QUERVERNETZTE  
STÄRKEDERIVATE UND POLYACRYLATE ENTHALTEND

Die vorliegende Erfindung betrifft gelförmige, wässrige kosmetische und dermatologische Zubereitungen.

In einer vorteilhaften Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung kosmetische Reinigungsmittel. Bei solchen handelt sich im wesentlichen um Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an oberflächenaktiven Substanzen oder Stoffgemischen, die dem Verbraucher in verschiedenen Zubereitungen angeboten werden.

Zubereitungen dieser Art sind beispielsweise Schaum- und Duschbäder, feste und flüssige Seifen oder sogenannte "Syndets" (synthetische Detergentien), Shampoos, Handwaschpasten, Intimwaschmittel, spezielle Reinigungsmittel für Kleinkinder und dergleichen.

Oberflächenaktive Stoffe - am bekanntesten die Alkalisalze der höheren Fettsäuren, also die klassischen "Seifen" - sind amphiphile Stoffe, die organische unpolare Substanzen in Wasser emulgieren können.

Diese Stoffe schwemmen nicht nur Schmutz von Haut und Haaren, sie reizen, je nach Wahl des Tensids oder des Tensidgemisches, Haut und Schleimhäute mehr oder minder stark.

Das gebräuchlichste Tensid für kosmetische Zusammensetzungen ist das Natriumlauryl-ethersulfat. Obwohl es gute Waschkraft besitzt und gut haut- und schleimhautverträglich ist, sollten empfindliche Personen den häufigen Kontakt damit meiden.

Es ist zwar eine große Zahl recht milder Tenside erhältlich, jedoch sind die Tenside des Standes der Technik entweder mild, reinigen aber schlecht, oder aber sie reinigen gut, reizen jedoch Haut oder Schleimhäute.

Die vorliegende Erfindung betrifft in einer besonderen Ausführungsform Reinigungszubereitungen für die Verwendung als Duschpräparat.

Auch derartige Zubereitungen sind an sich bekannt. Es handelt sich dabei im wesentlichen um oberflächenaktive Substanzen oder Stoffgemische, die dem Verbraucher in verschiedenen Zubereitungen angeboten werden. Zubereitungen solcher Art zeichnen sich im allgemeinen durch einen mehr oder weniger hohen Wassergehalt aus, können aber auch beispielsweise als Konzentrat vorliegen.

Im allgemeinen unterscheiden sich Präparate, welche für das Duschbad vorgesehen sind, nicht oder kaum von Wannenbadzubereitungen, abgesehen davon, daß bei Duschzubereitungen Produkte höherer Viskosität bevorzugt werden, die nicht nach Entnahme aus dem Behälter aus der Hand rinnen. Dies ist bei Wannenbadzubereitungen weniger von praktischer Bedeutung.

Schon bei einem einfachen Wasserbade ohne Zusatz von Tensiden kommt es zunächst zu einer Quellung der Hornschicht der Haut, wobei der Grad dieser Quellung beispielsweise von der Dauer des Bades und dessen Temperatur abhängt. Zugleich werden wasserlösliche Stoffe, z.B. wasserlösliche Schmutzbestandteile, aber auch hauteigene Stoffe, die für das Wasserbindungsvermögen der Hornschicht verantwortlich sind, ab- bzw. ausgewaschen. Durch hauteigene oberflächenaktive Stoffe werden zudem auch Hautfette in gewissem Ausmaße gelöst und ausgewaschen. Dies bedingt nach anfänglicher Quellung eine nachfolgende deutliche Austrocknung der Haut, die durch waschaktive Zusätze nach verstärkt werden kann.

Bei gesunder Haut sind diese Vorgänge im allgemeinen belanglos, da die Schutzmechanismen der Haut solche leichten Störungen der oberen Hautschichten ohne weiteres kompensieren können. Aber bereits im Falle nichtpathologischer Abweichungen vom Normalstatus, z.B. durch umweltbedingte Abnutzungsschäden bzw. Irritationen, Lichtschäden, Altershaut usw., ist der Schutzmechanismus der Hautoberfläche gestört. Unter Umständen ist

er dann aus eigener Kraft nicht mehr imstande, seine Aufgabe zu erfüllen und muss durch externe Maßnahmen regeneriert werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war somit, diesem Mangel des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen. Weiterhin war eine Aufgabe der Erfindung, Wannen- aber auch Duschbadzubereitungen zur Verfügung zu stellen, welche einesteils hohe Pflegewirkung besitzen, ohne daß andererseits die reinigende Wirkung dahinter zurücksteht.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner waschaktive haarkosmetische Zubereitungen, landläufig als Shampoos bezeichnet. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung haarkosmetische Wirkstoffkombinationen und Zubereitungen zur Pflege des Haars und der Kopfhaut.

Auch die Haarwäsche mit aggressiven Tensiden kann das Haar beanspruchen, zumindest dessen Erscheinungsbild oder das Erscheinungsbild der Haartracht insgesamt herabsetzen. Beispielsweise können bestimmte wasserlösliche Haarbestandteile (z.B. Harnstoff, Harnsäure, Xanthin, Keratin, Glycogen, Citronensäure, Milchsäure) durch die Haarwäsche herausgelaugt werden.

Der Stande der Technik ließ es aber an Shampooformulierungen mangeln, welche dem geschädigten Haar in befriedigender Weise Pflege zukommen ließen..

Übliche, und sich gerade in neuerer Zeit immer weiter verbreitende kosmetische und dermatologische Zubereitungsformen sind Gele.

Kosmetische Gele erfreuen sich beim Verbraucher äußerster Beliebtheit. Da sie meistens durchsichtig sind, oftmals eingefärbt aber eben sooft farblos klar sein dürften, bieten sie dem kosmetischen Entwickler zusätzliche Gestaltungsmöglichkeiten, die teilweise funktionalen Charakter haben, teilweise aber auch lediglich der Aufbesserung des äußeren Erscheinungsbildes dienen. So können beispielsweise dem Produkt, welches sich dem Betrachter dann in der Regel in einer durchsichtigen Verpackung darbietet, durch eingearbeitete Farbpigmente, Gasbläschen und dergleichen, oder aber auch größere Objekte, interessante optische Effekte verliehen werden. Durch Einarbeitung von Abbrasivstoffen oder mit Ölen bzw. Wirkstoffen gefüllten Kapseln erhalten die Produkte eine zusätzliche Funktionalität.

Gerade dann, wenn es erwünscht ist, daß das oder die eingearbeiteten Objekte, mögen diese als solche mit dem bloßen Auge als solche erkenntlich sein, mögen sie in mikroskopischen Ausmaßen, aber in interessanter Anordnung - beispielsweise in Form von künstlich erzeugten Farbschlieren - dann doch sichtbare Formen ergeben, so ist es doch wünschenswert, daß diese Objekte in der Gelformulierung ortsfest bleiben und nicht zu Boden sinken oder in irgendeiner Weise in der Formulierungen andere unliebsame Wanderungen vornehmen. Dies ist in Fig. 1 abgebildet, in der das Bezugszeichen a auf ein im wesentlich klares Gel verweist, in welches diskrete, mit dem bloßen Auge erkenntliche Partikel b eingearbeitet sind.

Flüssigkeiten können bezüglich ihrer rheologischen Eigenschaften durch ihr Fließ- und Deformationsverhalten unterschieden werden. Ideal elastische Körper erleiden durch äußere Kräfte eine elastische Deformation, die bei Wegnahme der äußeren Krafteinwirkung ein spontanes, vollständiges Zurückgehen der Deformation bewirkt. Ideal viskose Körper werden durch äußere Kräfte irreversibel in ihrer Form verändert. Die zunehmende Deformation wird als Fließen bezeichnet. Die meisten Flüssigkeiten sind weder ideal viskos noch ideal elastisch, sondern zeigen sowohl viskose als auch elastische Eigenschaften und werden daher als viskoelastische Substanzen bezeichnet.

Im Großteil viskoelastischer Lösungen werden dispergierte Partikel oder Gasbläschen immer sedimentieren bzw. aufsteigen. Sie besitzen eine endliche Strukturrelaxationszeit. Das bedeutet, daß die Netzwerke in diesen Systemen auf eine Deformation mit einer entsprechenden Schubspannung reagieren. Diese wird aber in einer endlichen Zeit auf den Wert Null relaxieren, so daß sich die gesamte Lösung wieder in einem stabilen Ruhezustand ohne Spannung befindet. Dies bedeutet weiter, daß diese Lösungen eine definierte Nullviskosität besitzen und somit bei kleinen Scherraten einen konstanten Viskositätswert erreichen.

Im Gegensatz zu diesen Systemen gibt es aber auch solche, in denen dispergierte Partikel oder Gasbläschen nicht sedimentieren. Es fällt auf, daß diese Systeme erst oberhalb eines charakteristischen Werts fließen. Dieser Wert wird Fließgrenze genannt. Bei näherer Betrachtung der rheologischen Eigenschaften dieser Systeme fällt auf, daß der Speichermodul in ganzen Frequenzbereich unabhängig ist von der Oszillationsfrequenz und immer wesentlich größer ist als der Verlustmodul.



Dagegen erreicht der Betrag der komplexen Viskosität auch bei den kleinsten Frequenzen keinen konstanten Wert, sondern steigt weiter an.

Carbopolgele sind quervernetzte Acrylsäurepolymere, die eine hohe Anzahl von Carboxylgruppen tragen. In gelöster Form binden diese Strukturen Wasser. Die Neutralisation der Carboxylgruppen führt aufgrund deren elektrostatischen Abstoßung zu einer Ausdehnung und damit Quellung der Polymerketten. In diesem Zustand erreichen die Carbopol Gele ihre typischen rheologischen Eigenschaften wie z.B. die Ausbildung einer Fließgrenze.

Polyacrylate und insbesondere hydrophob modifizierte Polyacrylate werden in tensidhaltigen Rezepturen als Konsistenzgeber zur Erzeugung einer vom Verbraucher gewünschten Viskosität bzw. als Gelbildner zur Stabilisierung von Partikeln, Perlglanz und dergleichen eingesetzt. Sie haben jedoch den Nachteil, daß sie auf der Haut bei der Anwendung i.e. bei der Verdünnung mit Wasser ein glitschiges Hautgefühl erzeugen, was vom Verbraucher als unangenehm empfunden wird.

Den Nachteilen des Standes der Technik galt es also, Abhilfe zu schaffen.

Erstaunlicherweise werden alle diese Aufgaben gelöst durch gelförmige waschaktive kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, enthaltend:

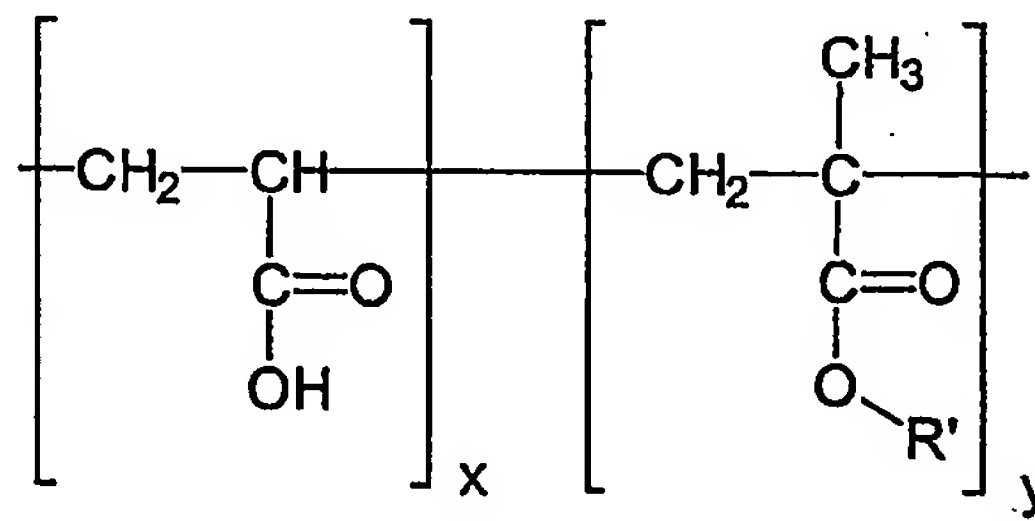
- (a) ein oder mehrere vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate
- (b) einen oder mehrere Gelbildner aus der Gruppe der Polyacrylate.

Es ist bekannt, daß vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate aus wäßrigen Reinigungsrezepturen auf die Haut aufziehen und dabei ein angenehmes Hautgefühl nach dem Abtrocknen erzeugt. Für den Fachmann nicht vorherzusehen war daher, daß vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate in der Lage sind das glitschige Hautgefühl beim Waschen, das durch Polyacrylate erzeugt wird zu vermindern.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind besonders vorteilhaft dadurch gekennzeichnet, daß gasförmige, feste und oder flüssige Objekte in die Zubereitungen eingebettet vorliegen. Dem Fachmann ist dabei bekannt, wie die Einarbeitung solcher Objekte in die Zubereitung vonstatten geht.

Erstaunlicherweise zeichnen sich die erfindungsgemäßen Zubereitungen im Vergleich zu bekannten mit Polysacchariden verdickten kosmetischen Formulierungen durch gute rheologische Eigenschaften aus, die es erlauben, als fließfähige Zubereitungen, Zubereitung mit Fließgrenze aber auch bis zu schnittfesten Zubereitungen ausgestaltet zu werden.

Erfindungsgemäß vorteilhafte Polyacrylate sind Acrylat-Alkylacrylat-Copolymere, insbesondere solche, die aus der Gruppe der sogenannten Carbomere oder Carbopole (Carbopol® ist eigentlich eine eingetragene Marke der B. F. Goodrich Company) gewählt werden. Insbesondere zeichnen sich das oder die erfindungsgemäß vorteilhaften Acrylat-Alkylacrylat-Copolymere durch die folgende Struktur aus:



Darin stellen R' einen langkettigen Alkylrest und x und y Zahlen dar, welche den jeweiligen stöchiometrischen Anteil der jeweiligen Comonomere symbolisieren.

Vorteilhafte Carbopole sind beispielsweise die Typen 907, 910, 934, 940, 941, 951, 954, 980, 981, 1342, 1382, 2984 und 5984 oder auch die Typen ETD (Easy-to-disperse) 2001, 2020, 2050, Aqua-SF1 wobei diese Verbindungen einzeln oder in beliebigen Kombinationen untereinander vorliegen können.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Acrylat-Copolymere und/oder Acrylat-Alkylacrylat-Copolymere, welche unter den Handelsbezeichnungen Carbopol® 1382, Carbopol® 981 und Carbopol® 5984 von der B. F. Goodrich Company erhältlich sind.

Ferner vorteilhaft sind Copolymere aus C<sub>10-30</sub>-Alkylacrylaten und einem oder mehreren Monomeren der Acrylsäure, der Methacrylsäure oder deren Ester, die kreuzvernetzt sind mit einem Allylether der Saccharose oder einem Allylether des Pentaerythrit.

Vorteilhaft sind Verbindungen, die die INCI-Bezeichnung „Acrylates/C 10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer“ tragen. Insbesondere vorteilhaft sind die unter den Handelsbezeichnungen Pemulen TR1 und Pemulen TR2 bei der B. F. Goodrich Company erhältlichen.

Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn ein oder mehrere Polyacrylate in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gewichts-%, bevorzugt in einer Konzentration von 0,2 bis 3 Gewichts-% und ganz besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,3 bis 1,5 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten sind.

Es ist erfindungsgemäß besonders vorteilhaft, wenn als vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate hydroxypropylierte Phosphatester eingesetzt werden. Insbesondere vorteilhaft sind solche Stärkederivate, wie sie in der US 6,248,338 beschrieben werden, besonders vorteilhaft Hydroxypropyldistärkephosphat. Ganz besonders bevorzugt ist dabei der Einsatz eines Hydroxypropyldistärkephosphates, wie es als Produkt Structure® XL der Firma National Starch verkauft wird.

Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn ein oder mehrere vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate in einer Konzentration von 0,1 bis 20 Gewichts-%, bevorzugt in einer Konzentration von 0,3 bis 15 Gewichts-% und ganz besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,5 bis 10 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten sind.

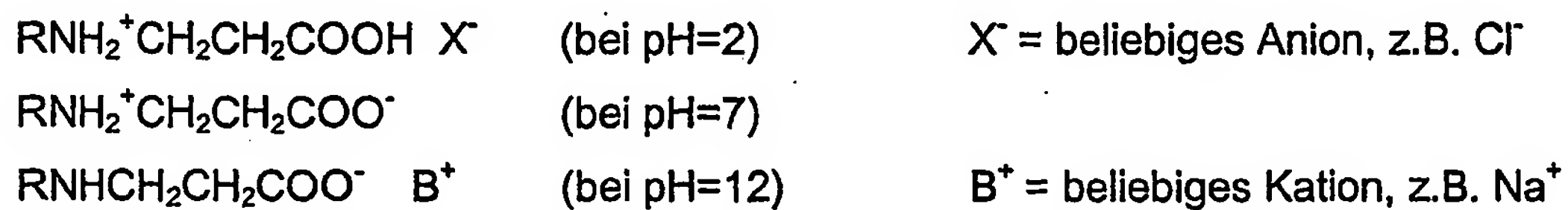
Tenside sind amphiphile Stoffe, die organische, unpolare Substanzen in Wasser lösen können. Sie sorgen, bedingt durch ihren spezifischen Molekülaufbau mit mindestens einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil, für eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, die Benetzung der Haut, die Erleichterung der Schmutzentfernung und -lösung, ein leichtes Abspülen und – je nach Wunsch – für Schaumregulierung.

Bei den hydrophilen Anteilen eines Tensidmoleküls handelt es sich meist um polare funktionelle Gruppen, beispielsweise  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{OSO}_3^{2-}$ ,  $-\text{SO}_3^-$ , während die hydrophoben Teile in der Regel unpolare Kohlenwasserstoffreste darstellen. Tenside werden im allgemeinen nach Art und Ladung des hydrophilen Molekülteils klassifiziert. Hierbei können vier Gruppen unterschieden werden:



- anionische Tenside,
- kationische Tenside,
- amphotere Tenside und
- nichtionische Tenside.

Anionische Tenside weisen als funktionelle Gruppen in der Regel Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen auf. In wässriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu negativ geladene organische Ionen. Kationische Tenside sind beinahe ausschließlich durch das Vorhandensein einer quarternären Ammoniumgruppe gekennzeichnet. In wässriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu positiv geladene organische Ionen. Amphotere Tenside enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen und verhalten sich demnach in wässriger Lösung je nach pH-Wert wie anionische oder kationische Tenside. Im stark sauren Milieu besitzen sie eine positive und im alkalischen Milieu eine negative Ladung. Im neutralen pH-Bereich hingegen sind sie zwitterionisch, wie das folgende Beispiel verdeutlichen soll:



Typisch für nicht-ionische Tenside sind Polyether-Ketten. Nicht-ionische Tenside bilden in wässrigem Medium keine Ionen.

#### A. Anionische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende anionische Tenside sind

Acylaminosäuren (und deren Salze), wie

1. Acylglutamate, beispielsweise Natriumacylglutamat, Di-TEA-palmitoylaspartat und Natrium Caprylic/ Capric Glutamat,
2. Acylpeptide, beispielsweise Palmitoyl-hydrolysiertes Milchprotein, Natrium Cocoyl-hydrolysiertes Soja Protein und Natrium-/ Kalium-Cocoyl-hydrolysiertes Kollagen und acylierte Weizenprotein Hydrolysate beispielsweise Natrium Cocoyl hydrolysiertes Weizenprotein

3. Sarcosinate, beispielsweise Myristoyl Sarcosin, TEA-lauroyl Sarcosinat, Natrium-lauroylsarcosinat und Natriumcocoylsarcosinat,
4. Taurate, beispielsweise Natriumlauroyltaurat und Natriummethylcocoyltaurat,
5. Acyllactylate, Lauroyllactylat, Caproyllactylat
6. Alaninate

Carbonsäuren und Derivate, wie

1. Carbonsäuren, beispielsweise Laurinsäure, Aluminiumstearat, Magnesiumalkanolat und Zinkundecylenat,
2. Ester-Carbonsäuren, beispielsweise Calciumstearoyllactylat, Laureth-6-Citrat und Natrium PEG-4-Lauramidcarboxylat,
3. Ether-Carbonsäuren, beispielsweise Natriumlaureth-13-Carboxylat und Natrium PEG-6-Cocamide Carboxylat,

Phosphorsäureester und Salze, wie beispielsweise DEA-Oleth-10-Phosphat und Dilaureth-4 Phosphat,

Sulfonsäuren und Salze, wie

1. Acyl-isethionate, z.B. Natrium-/ Ammoniumcocoyl-isethionat,
2. Alkylarylsulfonate,
3. Alkylsulfonate, beispielsweise Natriumcocosmonoglyceridsulfat, Natrium C<sub>12-14</sub> Olefin-sulfonat, Natriumlaurylsulfoacetat und Magnesium PEG-3 Cocamidsulfat,
4. Sulfosuccinate, beispielsweise Dioctylnatriumsulfosuccinat, Dinatriumlaurethsulfosuccinat, Dinatriumlaurylsulfosuccinat und Dinatriumundecylenamido-MEA-Sulfosuccinat

sowie Schwefelsäureester, wie

1. Alkylethersulfat, beispielsweise Natrium-, Ammonium-, Magnesium-, MIPA-, TIPA-Laurethsulfat, Natriummyrethsulfat und Natrium C<sub>12-13</sub>-Parethsulfat,
2. Alkylsulfate, beispielsweise Natrium-, Ammonium- und TEA-Laurylsulfat

sowie carboxylierte Triglycerid-Ethoxylate wie

- Natrium PEG-4 Olivenölcarboxylate.

## B. Kationische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende kationische Tenside sind

1. Alkylamine,
2. Alkylimidazole,
3. Ethoxylierte Amine und
4. Quaternäre Tenside.
5. Esterquats

Quaternäre Tenside enthalten mindestens ein N-Atom, das mit 4 Alkyl- und/oder Arylgruppen kovalent verbunden ist. Dies führt, unabhängig vom pH Wert, zu einer positiven Ladung. Vorteilhafte quaternäre Tenside sind Alkylbetain, Alkylamidopropylbetain und Alkyl-amidopropylhydroxysulfain. Kationische Tenside können ferner bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung gewählt werden aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen, insbesondere Benzyltrialkylammoniumchloride oder -bromide, wie beispielsweise Benzyl-dimethylstearylammmoniumchlorid, ferner Alkyltrialkylammoniumsalze, beispielsweise beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylamid-ethyltrimethylammoniumethersulfate, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyrimidiniumchlorid, Imidazolinderivate und Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkyldimethylaminoxide oder Alkylaminoethyldimethylaminoxide. Vorteilhaft sind insbesondere Cetyltrimethylammoniumsalze zu verwenden.

#### C. Amphotere Tenside

Vorteilhaft zu verwendende amphotere Tenside sind

1. Acyl-/dialkylethylendiamin, beispielsweise Natriumacylamphoacetat, Dinatriumacylamphodipropionat, Dinatriumalkylamphodiacetat, Natriumacylamphohydroxypropylsulfonat, Dinatriumacylamphodiacetat und Natriumacylamphopropionat,
2. N-Alkylaminosäuren, beispielsweise Aminopropylalkylglutamid, Alkylaminopropionsäure, Natriumalkylimidodipropionat und Lauroamphocarboxyglycinat.

#### D. Nicht-ionische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende nicht-ionische Tenside sind

1. Alkohole,
2. Alkanolamide, wie Cocamide MEA/ DEA/ MIPA,
3. Aminoxide, wie Cocoamidopropylaminoxid,

4. Ester, die durch Veresterung von Carbonsäuren mit Ethylenoxid, Glycerin, Sorbitan oder anderen Alkoholen entstehen,
5. Ether, beispielsweise ethoxylierte/propoxylierte Alkohole, ethoxylierte/ propoxylierte Ester, ethoxylierte/ propoxylierte Glycerinester, ethoxylierte/ propoxylierte Cholesterine, ethoxylierte/ propoxylierte Triglyceridester, ethoxyliertes propoxyliertes Lanolin, ethoxylierte/ propoxylierte Polysiloxane, propoxylierte POE-Ether und Alkylpolyglycoside wie Laurylglucosid, Decylglycosid und Cocoglycosid.
6. Sucroseester, -Ether
7. Polyglycerinester, Diglycerinester, Monoglycerinester
8. Methylglucosester, Ester von Hydroxysäuren

Vorteilhaft ist ferner die Verwendung einer Kombination von anionischen und/oder amphoteren Tensiden mit einem oder mehreren nicht-ionischen Tensiden.

Erfindungsgemäß werden die Alkohole bevorzugt gewählt aus der Gruppe Ethanol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Isopropylalkohol, 1,3-Butylenglycol, 2,3-Butylenglycol.

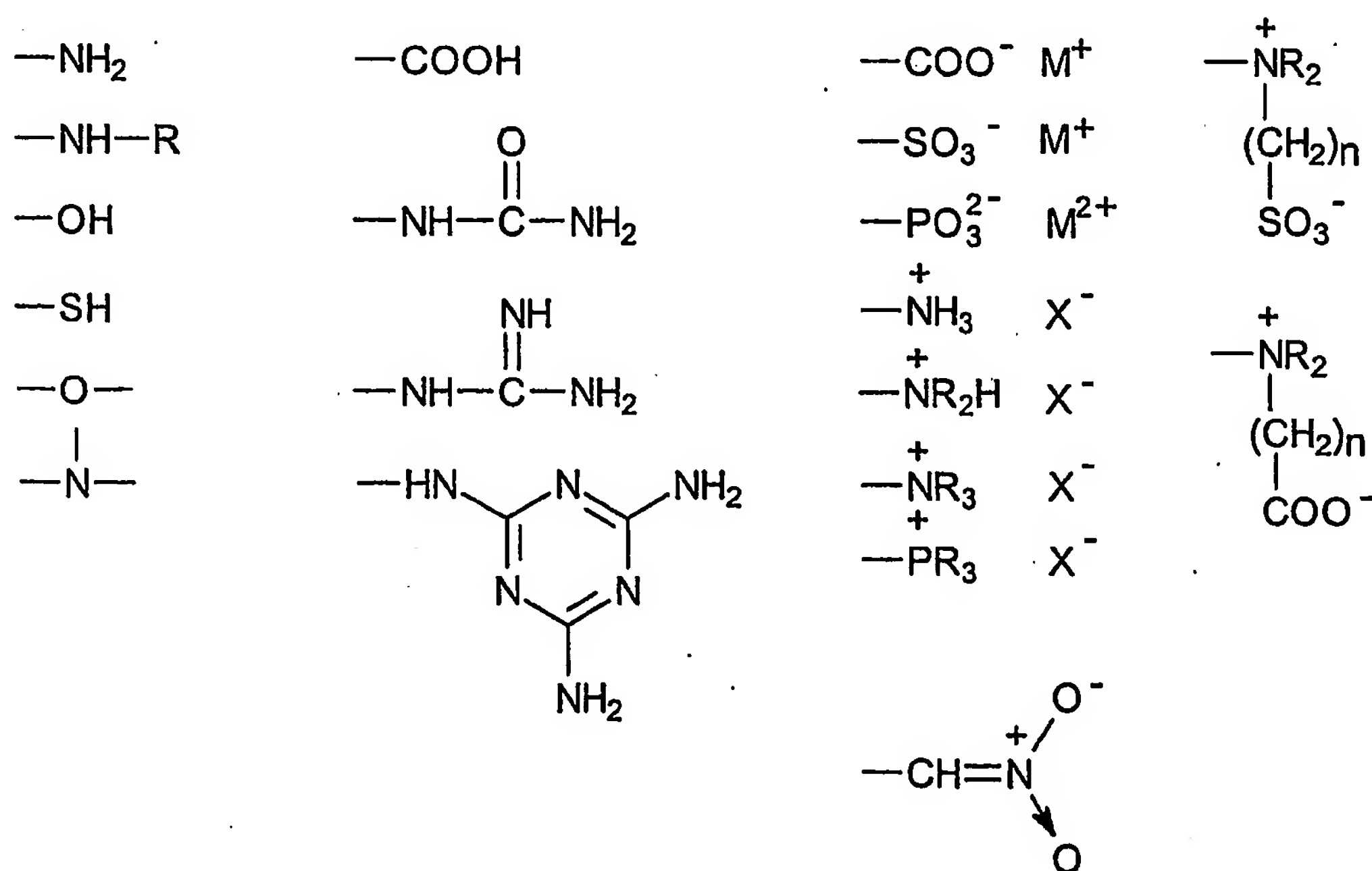
Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind besonders bevorzugt dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an einer oder mehreren erfindungsgemäß verwendeten Alkoholen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen aus dem Bereich von 0,1 - 25,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 15,0 Gew.-% gewählt wird, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Erfindungsgemäß vorteilhaft können praktisch alle übliche als in wäßrigen Systemen nicht- oder schwerlösliche Festkörper gewählt werden. Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Polymerpartikel oder Silikatpartikel mit Abbrasivwirkung (Scrubs) Partikel mit verkapselten Wirkstoffen oder Ölen u.ä. (Kapselmaterialien: Wachs, Polymere, natürliche Polymere, Gefärbte Partikel ohne Wirkstoffe, Perlglanz- oder Trübungsmittel, Pigmente, Puderrohstoffe wie Talkum, Pflanzenfasern und andere mehr.

Die erfindungsgemäßen waschaktiven Zubereitungen zeichnen sich in der Regel durch einen Wassergehalt von 95 - 5 Gew.-% aus, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen und stellen wasserdünne Zubereitungen, zähflüssige oder auch feste oder halbfeste Zubereitungen dar.

Es kann allerdings gegebenenfalls vorteilhaft sein, solchen Zubereitungen noch zusätzliche Gelbildner oder Verdicker, auch: „Hydrokolloide“ zuzugeben.

„Hydrokolloid“ ist die technologische Kurzbezeichnung für die an sich richtigere Bezeichnung „hydrophiles Kolloid“. Hydrokolloide sind Makromoleküle, die eine weitgehend lineare Gestalt haben und über intermolekulare Wechselwirkungskräfte verfügen, die Neben- und Hauptvalenzbindungen zwischen den einzelnen Molekülen und damit die Ausbildung eines netzartigen Gebildes ermöglichen. Sie sind teilweise wasserlösliche natürliche oder synthetische Polymere, die in wässrigen Systemen Gele oder viskose Lösungen bilden. Sie erhöhen die Viskosität des Wassers, indem sie entweder Wassermoleküle binden (Hydratation) oder aber das Wasser in ihre unter sich verflochtenen Makromoleküle aufnehmen und einhüllen, wobei sie gleichzeitig die Beweglichkeit des Wassers einschränken. Solche wasserlöslichen Polymere stellen eine große Gruppe chemisch sehr unterschiedlicher natürlicher und synthetischer Polymere dar, deren gemeinsames Merkmal ihre Löslichkeit in Wasser bzw. wässrigen Medien ist. Voraussetzung dafür ist, daß diese Polymere über eine für die Wasserlöslichkeit ausreichende Anzahl an hydrophilen Gruppen besitzen und nicht zu stark vernetzt sind. Die hydrophilen Gruppen können nichtionischer, anionischer oder kationischer Natur sein, beispielsweise wie folgt:

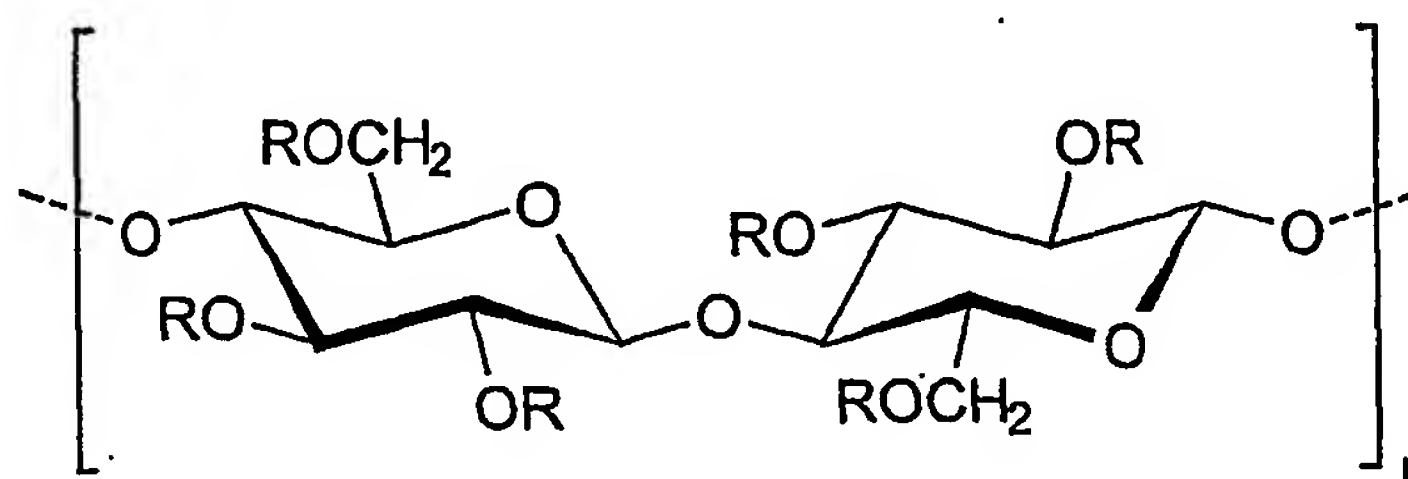


Die Gruppe der kosmetisch und dermatologisch relevanten Hydrokolloide läßt sich wie folgt einteilen in:



- organische, natürliche Verbindungen, wie beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein,
- organische, abgewandelte Naturstoffe, wie z. B. Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose und dergleichen,
- organische, vollsynthetische Verbindungen, wie z. B. Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide,
- anorganische Verbindungen, wie z. B. Polykieselsäuren, Tonminerale wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren.

Erfindungsgemäß bevorzugte Hydrokolloide sind beispielsweise Methylcellulosen, als welche die Methylether der Cellulose bezeichnet werden. Sie zeichnen sich durch die folgende Strukturformel aus



#### Strukturformel I

in der R ein Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellen kann.

Insbesondere vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die im allgemeinen ebenfalls als Methylcellulosen bezeichneten Cellulosemischether, die neben einem dominierenden Gehalt an Methyl- zusätzlich 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl- oder 2-Hydroxybutyl-Gruppen enthalten. Besonders bevorzugt sind (Hydroxypropyl)methylcellulosen, beispielsweise die unter der Handelsbezeichnung Methocel E4M bei der Dow Chemical Comp. erhältlichen.

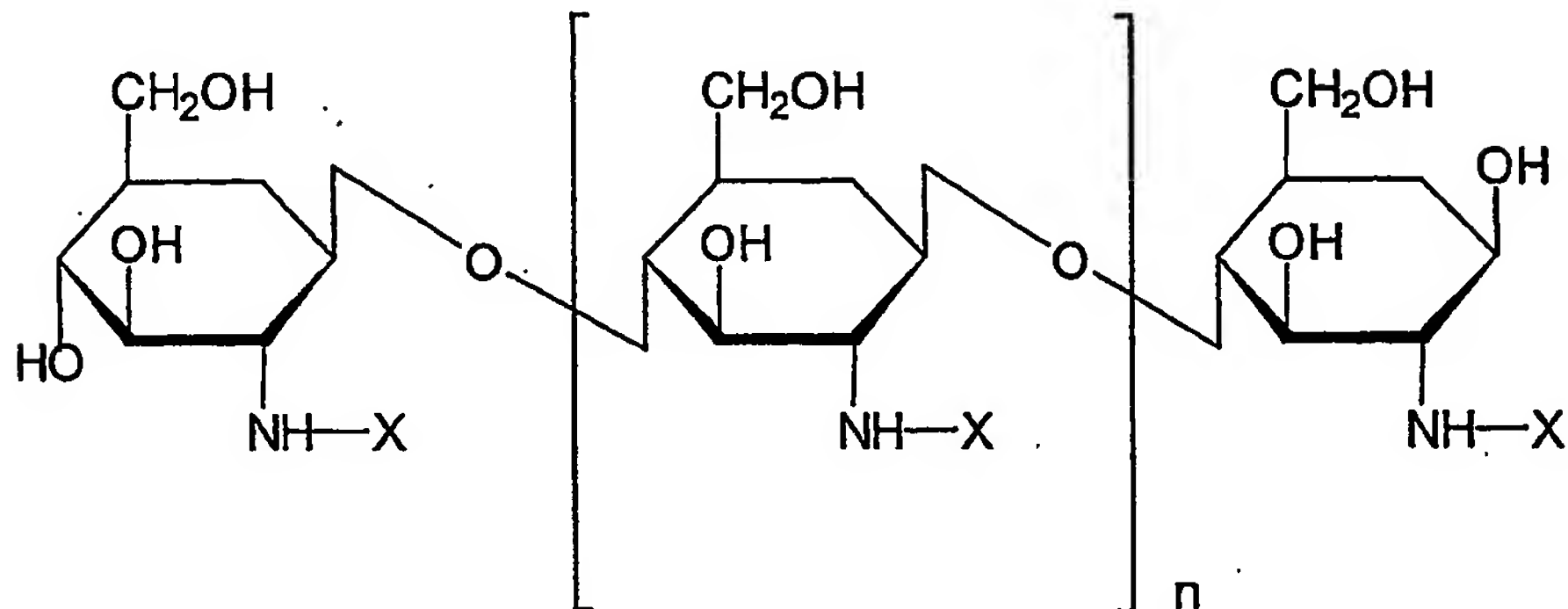
Erfindungsgemäß ferner vorteilhaft ist Natriumcarboxymethylcellulose, das Natrium-Salz des Glykolsäureethers der Cellulose, für welches R in Strukturformel I ein Wasserstoff und/oder  $\text{CH}_2\text{COONa}$  darstellen kann. Besonders bevorzugt ist die unter der Handelsbezeichnung Natrosol Plus 330 CS bei Aqualon erhältliche, auch als Cellulose Gum bezeichnete Natriumcarboxymethylcellulose.

Vorteilhafter Gelbildner im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner Carrageen, ein gelbildender und ähnlich wie Agar aufgebauter Extrakt aus nordatlantischen, zu den Florideen zählenden Rotalgen (*Chondrus crispus* und *Gigartina stellata*).

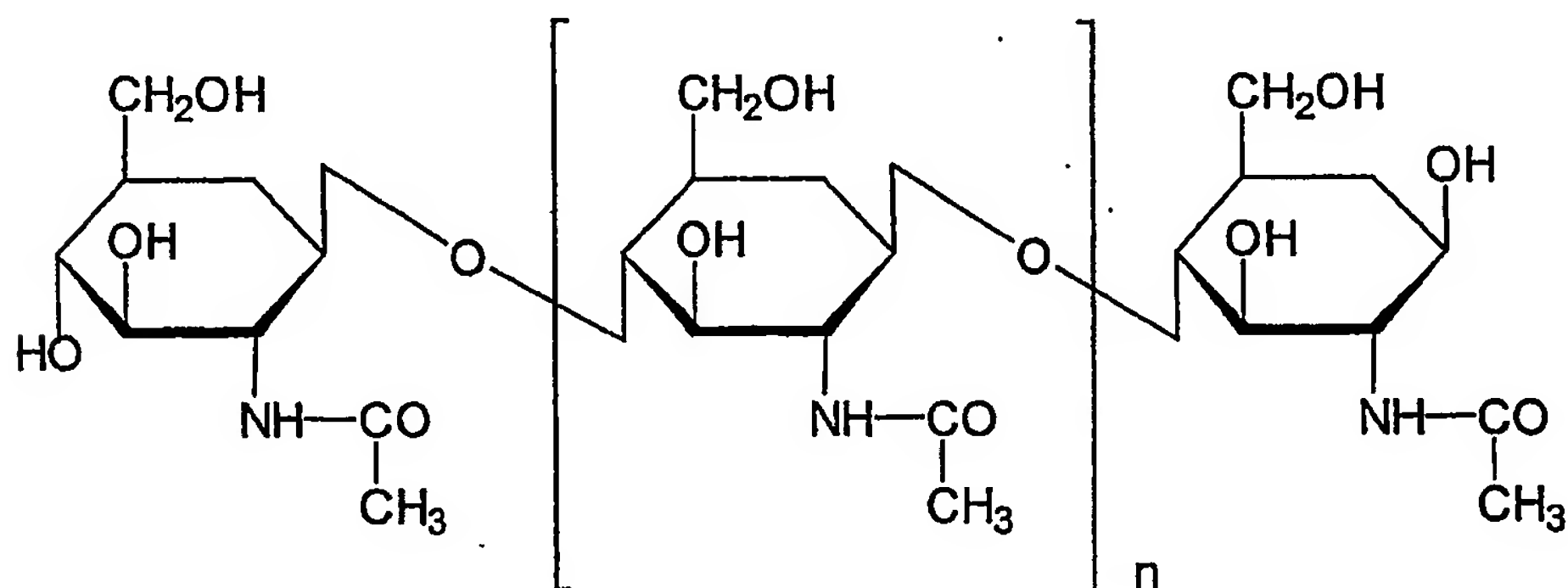
Häufig wird die Bezeichnung Carrageen für das getrocknete Algenprodukt und Carrageenan für den Extrakt aus diesem verwendet. Das aus dem Heißwasserextrakt der Algen ausgefällte Carrageen ist ein farbloses bis sandfarbenes Pulver mit einem Molekulargewichtsbereich von 100 000–800 000 und einem Sulfat-Gehalt von ca. 25 %. Carrageen, das in warmem Wasser sehr leicht lösl. ist; beim Abkühlen bildet sich ein thixotropes Gel, selbst wenn der Wassergehalt 95–98 % beträgt. Die Festigkeit des Gels wird durch die Doppelhelix-Struktur des Carrageens bewirkt. Beim Carrageenan unterscheidet man drei Hauptbestandteile: Die gelbildende  $\kappa$ -Fraktion besteht aus D-Galactose-4-sulfat und 3,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactose, die abwechselnd in 1,3- und 1,4-Stellung glykosidisch verbunden sind (Agar enthält demgegenüber 3,6-Anhydro- $\alpha$ -L-galactose). Die nicht gelierende  $\lambda$ -Fraktion ist aus 1,3-glykosidisch verknüpften D-Galactose-2-sulfat und 1,4-verbundenen D-Galactose-2,6-disulfat-Resten zusammengesetzt u. in kaltem Wasser leicht löslich. Das aus D-Galactose-4-sulfat in 1,3-Bindung und 3,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactose-2-sulfat in 1,4-Bindung aufgebaute  $\iota$ -Carrageenan ist sowohl wasserlöslich als auch gelbildend. Weitere Carrageen-Typen werden ebenfalls mit griechischen Buchstaben bezeichnet:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\xi$ ,  $\pi$ ,  $\omega$ ,  $\chi$ . Auch die Art vorhandener Kationen ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) beeinflusst die Löslichkeit der Carrageene.

Die Verwendung von Chitosan in kosmetischen Zubereitungen ist per se bekannt. Chitosan stellt ein partiell deacyliertes Chitin dar. Dieses Biopolymer hat u.a. filmbildende Eigenschaften und zeichnet sich durch ein seidiges Hautgefühl aus. Von Nachteil ist jedoch seine starke Klebrigkeit auf der Haut, die insbesondere - vorübergehend - während der Anwendung auftritt. Entsprechende Zubereitungen können dann im Einzelfalle nicht vermarktungsfähig sein, da sie vom Verbraucher nicht akzeptiert bzw. negativ beurteilt werden. Chitosan wird bekanntermaßen beispielsweise in der Haarpflege eingesetzt. Es eignet sich, besser als das ihm zugrundeliegende Chitin, als Verdicker oder Stabilisator und verbessert die Adhäsion und Wasserresistenz von polymeren Filmen. Stellvertretend für eine Vielzahl von Fundstellen des Standes der Technik: H.P.Fiedler, „Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete“, dritte Auflage 1989, Editio Cantor, Aulendorf, S. 293, Stichwort „Chitosan“.

Chitosan ist gekennzeichnet durch folgende Strukturformel:



dabei nimmt n Werte bis zu ca. 10.000 an, X stellt entweder den Acetylrest oder Wasserstoff dar. Chitosan entsteht durch Deacetylierung und teilweise Depolymerisation (Hydrolyse) von Chitin, welches durch die Strukturformel



gekennzeichnet ist. Chitin ist wesentlicher Bestandteil des Ektoskeletts [*ὁ χιτὼν* = grch.: der Panzerrock] der Gliederfüßer (z.B. Insekten, Krebse, Spinnen) und wird auch in Stützgeweben anderer Organismen (z.B. Weichtiere, Algen, Pilze) gefunden.

Im Bereich von etwa pH < 6 ist Chitosan positiv geladen und dort auch in wässrigen Systemen löslich. Es ist nicht kompatibel mit anionischen Rohstoffen. Daher bietet sich zur Herstellung chitosanhaltiger Öl-in-Wasser-Emulsionen der Einsatz nichtionischer Emulgatoren an. Diese sind an sich bekannt, beispielsweise aus der EP-A 776 657.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Chitosane mit einem Deacetylierungsgrad > 25 %, insbesondere > 55 bis 99 % [bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR]).

Es ist von Vorteil, Chitosane mit Molekulargewichten zwischen 10.000 und 1.000.000 zu wählen, insbesondere solches mit Molekulargewichten zwischen 100.000 und 1.000.000. [bestimmt mittels Gelpermetionschromatographie].

Die Gesamtmenge an einem oder mehreren Hydrokolloiden wird in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen vorteilhaft kleiner als 1,5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, gewählt.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien ist im allgemeinen bevorzugt. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden, wobei die wasserlöslichen bzw. wasserdispergierbaren Antioxidantien bevorzugt werden.

Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin,  $\psi$ -Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B.

pmol bis  $\mu\text{mol/kg}$ ), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Furfurylidensorbitol und dessen Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen bzw. kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen, solche Wirkstoffkombinationen enthaltend Komplexbildner zuzufügen.

Komplexbildner sind an sich bekannte Hilfsstoffe der Kosmetologie bzw. der medizinischen Galenik. Durch die Komplexierung von störenden Metallen wie Mn, Fe, Cu und anderer kön-



nen beispielsweise unerwünschte chemische Reaktionen in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen verhindert werden.

Komplexbildner, insbesondere Chelatoren, bilden mit Metallatomen Komplexe, welche bei Vorliegen eines oder mehrerer mehrbasiger Komplexbildner, also Chelatoren, Metallacyclen darstellen. Chelate stellen Verbindungen dar, in denen ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Metall-Atom od. -Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Metalls ab. Voraussetzung für die Chelatbildung ist, daß die mit dem Metall reagierende Verbindung zwei oder mehr Atomgruppierungen enthält, die als Elektronendonatoren wirken.

Der oder die Komplexbildner können vorteilhaft aus der Gruppe der üblichen Verbindungen gewählt werden, wobei bevorzugt mindestens eine Substanz aus der Gruppe bestehend aus Weinsäure und deren Anionen, Citronensäure und deren Anionen, Aminopolycarbonsäuren und deren Anionen (wie beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und deren Anionen, Nitrilotriessigsäure (NTA) und deren Anionen, Hydroxyethylendiaminotriessigsäure (HOEDTA) und deren Anionen, Diethylenaminopentaessigsäure (DPTA) und deren Anionen, trans-1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (CDTA) und deren Anionen).

Der oder die Komplexbildner sind erfindungsgemäß vorteilhaft in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen bevorzugt zu 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu 0,1 - 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, enthalten.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

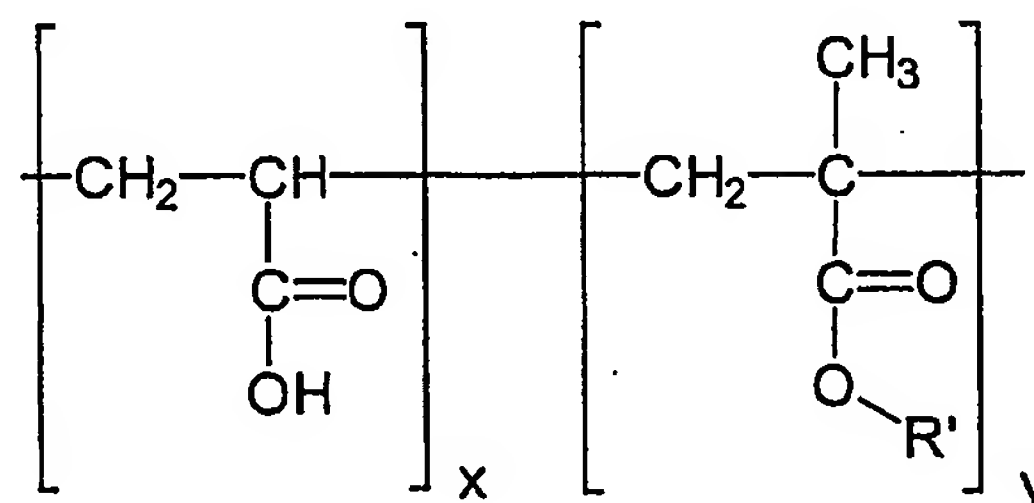
**Rezepturbeispiele:**

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5
Decylglucosid	10%	15%	3%	10%	5%
Natriumcocoylglutamat	---	---	---	2%	5%
Carbopol 1382	1%	1%	1,5%	1%	0,6%
Hydroxypropyldestärkephosphat (Structure® XL)	1%	1%	5%	1%	7%
Natriumhydroxid	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Butylenglykol	10%	10%	10%	10%	---
Propylenglykol	17,5%	17,5%	17,5%	17,5%	---
Na <sub>3</sub> HEDTA	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Natriumbenzoat	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
Natriumsalicylat	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Beispiel Nr.	6	7	8	9	10
Natrium Laurethsulfat	2%	2%	7%	7%	---
Methyl Cocoyltaurat	0,6%	0,6%	0,6%	0,6%	6%
Hydroxypropyldestärkephosphat (Structure® XL)	1%	3%	1%	5%	8%
Carbopol 980	1,2%	1,2%	1,2%	0,5%	0,6%
Natriumhydroxid	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Glycerin	2,0%	2,0%	2,0%	---	2,0%
Xanthan Gum	0,25%	0,1%	0,25%	---	---
Phenoxyethanol	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Parabene	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
Parfum	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

**Patentansprüche:**

1. Gelförmige kosmetische und dermatologische Reinigungszubereitungen, enthaltend
  - (a) ein oder mehrere vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate
  - (b) einen oder mehrere Gelbildner aus der Gruppe der Polyacrylate.
2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivate hydroxypropylierte Phosphatester eingesetzt werden.
3. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als vorgelatinisierte, quervernetzte Stärkederivat Hydroxypropyldistärkephosphat (CAS Nummer 113894-92-1) eingesetzt wird
4. Zubereitungen nach einem der vorhegehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Polyacrylate gewählt wird oder werden aus der Gruppe der Acrylat-Alkylacrylat-Copolymere der folgenden Struktur:



wobei R' einen langkettigen Alkylrest und x und y Zahlen darstellen, welche den jeweiligen stöchiometrischen Anteil der jeweiligen Comonomere symbolisieren.

5. Zubereitungen nach einem der vorhegehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die vorgelatinisierten, quervernetzten Stärkederivate in einer Konzentration von 0,1 bis 20 Gewichts-%, bevorzugt in einer Konzentration von 0,3 bis 15 Gewichts-% und ganz besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,5 bis 10 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten sind.
6. Zubereitungen nach einem der vorhegehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Polyacrylate in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gewichts-%, bevorzugt in ei-

ner Konzentration von 0,2 bis 3 Gewichts-% und ganz besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,3 bis 1,5 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten sind.

7. Zubereitungen nach einem der vorhegehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein oder mehrere waschaktive Tenside gewählt aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, amphoteren oder kationischen Tenside enthält.

8. Zubereitungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Tenside gewählt werden aus der Gruppe der Aniontenside, bevorzugt der Gruppe der Alkylethersulfate und besonders bevorzugt aus der Gruppe Natrium-Laurylethersulfat und Natrium-Myristylethersulfat.

9. Zubereitungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Tenside gewählt werden aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, bevorzugt aus der Gruppe der Zuckerderivate und besonders bevorzugt aus der Gruppe Decylpolyglucosid und Laurylpolyglucosid.

10. Zubereitungen nach einem der vorhegehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Tenside gewählt werden aus der Gruppe, welche gebildet wird aus, Myristoyl Sarcosin, TEA-lauroyl Sarcosinat, Natriumlauroylsarcosinat und Natriumcocoylsarcosinat, Natrium-/ Ammoniumcocoyl-isethionat, Dioctylnatriumsulfosuccinat, Dinatriumlaurethsulfosuccinat, Dinatriumlaurylsulfosuccinat und Dinatriumundecylenamido MEA-Sulfosuccinat, Natrium-, Ammonium-, Magnesium-, MIPA-, TIPA-Laurethsulfat, Natriummyrethsulfat und Natrium C<sub>12-13</sub> Parethsulfat, Natrium-, Ammonium- und TEA- Laurylsulfat, Benzalkoniumchlorid, Alkylbetain, Alkylamidopropylbetain und Alkyl-amidopropylhydroxysultain, Natriumacylamphoacetat, Dinatriumacylamphodipropionat, Dinatriumalkylamphodiacetat, Natriumacylamphohydroxypropylsulfonat, Dinatriumacylamphodiacetat und Natriumacylamphopropionat, Cocamide MEA/ DEA/ MIPA, Laurylglucosid, Decylglycosid und Cocoglycosid.

11. Zubereitungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß gasförmige, feste und/oder flüssige Objekte in die Gele eingebettet vorliegen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**



**BLANK PAGE**